



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 42 23 568 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 23 568.5-45  
㉑ Anmeldetag: 17. 7. 92  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 18. 11. 93

㉔ Int. Cl. 5:  
**C 23 C 14/20**  
C 23 C 14/08  
C 08 J 7/06  
H 01 G 13/00  
H 01 G 4/32  
H 01 G 1/005  
// B 32 B 15/08

DG

DE 42 23 568 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Leybold AG, 63450 Hanau, DE

㉖ Vertreter:  
Sartorius, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 68535  
Edingen-Neckarhausen

㉗ Erfinder:  
Rübsam, Klemens, 6485 Jossgrund, DE; Krug,  
Thomas, Dr., 6458 Rodenbach, DE; Heinz, Jochen,  
6307 Linden, DE; Fischer, Reinhard, Dr., 6072  
Dreieich, DE

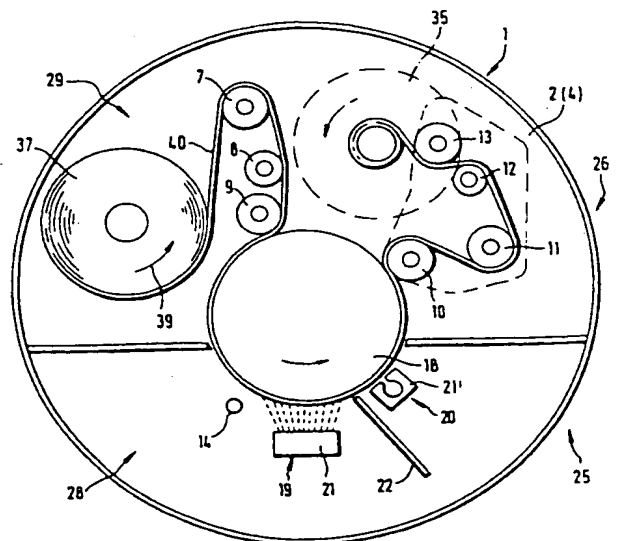
㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 26 41 232 A1  
WO 8 80 098

BEST AVAILABLE COPY

㉙ Verfahren zum Herstellen einer eine Al-Zn-Schicht aufweisenden Folienbahn, Vorrichtung zu seiner Durchführung und Folienbahn

㉚ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer eine Al-Zn-Schicht aufweisenden Folienbahn 40 mit einem druckdicht verschließbaren Gehäuse, in dem ein Wickelsystem 29 zur Aufnahme und Weiterbewegung einer Folienbahn 40 insbesondere für Kondensatoren vorgesehen ist, sowie einer im Gehäuse vorgesehenen ersten und zweiten Verdampfungsquelle 19, 20 für das zu verdampfende Mittel. Auf die Folienbahn 40 wird Aluminium und Zink aufgedampft und gleichzeitig gezielt dosiert Sauerstoff zugegeben.



DE 42 23 568 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Al-Zn-Schicht aufweisenden Folienbahn mit einem druckdicht verschließbaren Gehäuse, in dem ein Wickelsystem zur Aufnahme und Weiterbewegung einer Folienbahn insbesondere für Kondensatoren vorgesehen ist, sowie einer im Gehäuse vorgesehenen ersten und zweiten Verdampfungsquelle für das zu verdampfende Mittel.

Es ist allgemein bekannt, Al-Zn-Mischschichten auf Papier und Kunststofffolien bzw. auf Folien für Kondensatoren durch Aufdampfen von Aluminium und Zink aufzubringen. Hierzu läuft ein bewegtes, bandförmiges Substrat in einer Folienbeschichtungskammer, und zwar derart, daß Entgasung und Beschichtung unabhängig voneinander ablaufen und daß für beide Zwecke separate Vakuumpumpstände verwendet werden. Bei der Herstellung einer Mischschicht wird das Substrat über eine gekühlte Walze geführt und dabei nacheinander einer Atmosphäre von Al-Dampf und Zn-Dampf bzw. Zn-Dampf und Al-Dampf ausgesetzt. Die Verdampfung von Zn und Al erfolgt aus getrennten Verdampferquellen. Den wichtigsten Bestandteil bzw. die Hauptkomponente dieser Mischschicht stellt Zn dar. Derart hergestellte Schichten korrodieren sehr schnell beim Kontakt mit Sauerstoff, so daß die Folien nach längerer Lagerzeit ihre günstigen Eigenschaften verlieren; selbst wenn sie bereits in Kondensatoren verarbeitet worden sind, kann sich die Dielektrizitätskonstante sowie der Verlustwinkel nachteilig verändern.

Ferner ist ein Verfahren (PCT WO 88/0098) zum Herstellen einer Silber-Kupfer-Schicht aufweisenden Folienbahn mit einem druckdicht verschließbaren Gehäuse bekannt, in dem ein Wickelsystem zur Aufnahme und Weiterbewegung der Folienbahn für Kondensatoren vorgesehen ist. Hierzu sind in einem Gehäuse Verdampfungsquellen für das zu verdampfende Mittel vorgesehen.

Ferner ist nach einem weiteren Verfahren bekannt (De 26 41 232 A1), eine Dünnschichtkombination herzustellen, wozu während des Transports zur Substratoberfläche Aluminiumatome mit vorhandenem Restsauerstoff oder Restwasser reagieren, so daß Aluminiumoxyd gebildet wird.

Demgemäß besteht die Erfindungsaufgabe darin, Folien, insbesondere Folien für Kondensatoren, derart herzustellen, daß sie weniger korrosionsanfällig sind und auch nach längerer Lagerzeit ihre ursprünglichen Eigenschaften beibehalten. Bei den bekannten Verfahren läßt sich dadurch das Korrosionsverhalten nicht verbessern. Keine der bekannten Verfahren gibt hierzu einen Hinweis.

Die Erfindung löst die Probleme dadurch, daß auf die Folienbahn Aluminium und Zink aufgedampft und gleichzeitig gezielt dosiert Sauerstoff zugegeben wird.

Hierdurch wird durch die Hinzufügung des Reaktivgases bei der Herstellung einer einzigen Schicht auf einfache Weise das Langzeitverhalten der metallbeschichteten Folie wesentlich verbessert und eine Korrosion der Folie nach ihrer Metallisierung fast vollständig ausgeschlossen bzw. auf ein Minimum reduziert, so daß ein Kondensator mit einem derart hergestellten Folienmaterial auch nach seiner Fertigstellung nicht mehr seine dielektrischen Eigenschaften verändert. Eine Korrosion wird auch dann ausgeschlossen, wenn die metallisierte Folie aus dem Vakuum herauskommt und mit Sauerstoff in Kontakt tritt. Dies wird auf einfache Weise

dadurch erreicht, daß beim Metallisierungsprozeß Sauerstoff dosiert in die Mischschicht eingebaut wird.

Hierdurch ist es auch möglich, Kondensatoren immer kleiner herzustellen und die Fertigungstoleranzen der Kondensatoren nach unten zu verringern. Um heute Kondensatoren kostengünstig herstellen zu können, sind Überprüfungen auf Durchschläge der Kondensatoren auf ein Minimum zu reduzieren. Deshalb werden sie mit einem besonderen Kleber auf Platinen aufgebracht. Zweck der Erfindung ist daher unter anderem auch, Platinen für Kondensatoren zu entwickeln, die nicht mehr justiert werden müssen. Daraus ergeben sich auch sehr enge Fertigungstoleranzen für die einzelnen Komponenten. Ferner kann nunmehr die Kapazität, z. B. der Verlustwinkel und die Dielektrizitätskonstante der Kondensatoren, zu Beginn der Herstellung wesentlich genauer definiert bzw. bestimmt werden als bisher.

Nach Beendigung der Herstellung der Folie für einen Kondensator ist diese weiterhin dem Sauerstoff ausgesetzt und kann durch die erfindungsgemäße Schichtbehandlung nicht mehr korrodieren, so daß die dielektrischen Eigenschaften der Folie unverändert bleiben. Ein so hergestellter und gekapselter Kondensator verändert daher seine Eigenschaft bzw. seine Kapazität auch nach einer längeren Lagerzeit nicht, so daß eine mit derart hergestellten Kondensatoren bestückte Platine ihre vorgegebene Aufgabe voll erfüllen kann.

Hierzu ist es vorteilhaft, daß der Anteil von Al bei der Herstellung von der Al-Zn-Mischschicht bzw. beim Aufdampfprozeß zwischen 0,5 und 20 Gew.-% groß ist und der Oxydationsgrad des eingelassenen Sauerstoffs zwischen 1 und 25% groß ist.

Ferner ist es vorteilhaft, daß die Beschichtungswalze im Uhrzeiger- oder entgegengesetzt zum Uhrzeigerdreh Sinn derart angetrieben wird, daß entweder zuerst Al oder Zn und dann die zweite Schicht Zn oder Al auf die Folienbahn aufgedampft wird, wobei Sauerstoff während des Aufdampfprozesses von Zn und/oder von Al zugegeben wird.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Ausbildung und Anordnung ist es von Vorteil, daß die Aufdampfmenge (nm/s) von Zn größer ist als die Aufdampfmenge (nm/s) von Al.

Vorteilhaft ist es ferner, daß die Dicke der elektrisch leitenden Schicht der Folie, der beim Beschichtungsvorgang Sauerstoff zugegeben wurde, zwischen 30 nm und 50 nm groß ist.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung sind in den Patentansprüchen und in der Beschreibung erläutert und in den Figuren dargestellt, wobei bemerkt wird, daß alle Einzelmerkmale und alle Kombinationen von Einzelmerkmalen erfindungswesentlich sind. Es zeigt

Fig. 1 eine Seitenansicht einer Bandbeschichtungsanlage mit einem Wickelverfahren und zahlreichen Umlenkrollen für die Folienbahn im Schnitt,

Fig. 2 eine nach dem Verfahren hergestellte Mischschicht.

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Herstellen der eine Al-Zn-Schicht aufweisenden Folienbahn 40 dargestellt, zu der das druckdicht verschließbare Gehäuse gehört, in dem ein Wickelsystem 29 zur Aufnahme und Weiterbewegung der Folienbahn 40 insbesondere für Kondensatoren vorgesehen ist.

Das Gehäuse der Bandbeschichtungsanlage 1 besteht im wesentlichen aus zwischen zwei Seitenteilen 2, 4 gelagerten Umlenk-, Streck- und Spannrollen 7 bis 13 und einer gekühlten Beschichtungswalze 18. Ferner weist die Bandbeschichtungsanlage 1 eine Abwickel- bzw.

Substratrolle 37, eine Aufwickel- bzw. Substratrolle 35, eine Beschichtungskammer 28, eine erste Verdampfungsquelle 19 für Al und eine zweite Verdampfungsquelle 20 für Zn mit je einem Verdampfer 21, 21' auf. Der Verdampfer 21 für Al kann als Verdampferschiffchen ausgebildet sein, während der Verdampfer 21' für Zn eine besonders ausgestaltete Düse aufweisen kann. Eine Wickeleinrichtung 29 ist in einer oberen Kammerhälfte 26 vorgesehen.

Bei dem in der Fig. 1 dargestellten Verfahren sind die Walzen 7 bis 13 zum Transport und zur Führung der Folienbahn 40 so angeordnet, daß die Partie der Folienbahn 40, die sich unmittelbar vor der Beschichtungswalze 18 befindet, in einem steilen Winkel, d. h. nahezu lotrecht von Walzen 7 bis 9 aus nach unten läuft. Es ist auch möglich, diese Partie der Folienbahn 40 anders zu führen; beispielsweise kann sie in einer etwa horizontalen Ebene ablaufen. Die Folienbahn 40 bewegt sich gemäß Pfeil 39 an den Verdampfungsquellen 19, 20 vorbei.

Die nach einem PVD-Verfahren (Physikalisches Aufdampfen und Aufstäuben) aufgetragenen Aluminiumschichten haben eine gute elektrische Leitfähigkeit, ein großes Reflexionsvermögen und eine gute Haftfähigkeit. Da Aluminium außerdem kostengünstig ist, kann es leicht in großen Mengen zur Verfügung gestellt werden, und der Al-Draht läßt sich im Verdampfer 21 bei kleinen Temperaturen verdampfen. Aluminium wird von durch direkten Stromdurchgang beheizten, quaderförmigen Verdampfungsquellen 19 gemäß Zeichnung verdampft.

Wegen der Schichtdicken-Gleichmäßigkeit können über die gesamte Folienbreite mehrere Verdampfungsquellen nebeneinander angeordnet werden. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Quellen beträgt in etwa 100 mm. Im Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 ist die Verdampfungsquelle 19 bzw. der Verdampfer 21 für Al und mit Abstand dazu die Verdampfungsquelle 20 bzw. der Verdampfer 21' für Zn vorgesehen; zwischen den Verdampfungsquellen 19, 20 ist eine Trennwand 22 vorgesehen.

In Vorschubgeschwindigkeit wird die gewünschte Schichtdicke durch entsprechende Abstimmung von Bandgeschwindigkeit und Abdampfmenge pro Zeiteinheit eingestellt. Jede Verdampfungsquelle besitzt eine eigene Versorgung, wobei Abweichungen im elektrischen Verhalten der einzelnen Verdampfer ausgeglichen werden. Das Verdampfungsmaterial wird den einzelnen Quellen mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit zugeführt.

Fig. 1 zeigt lediglich den schematischen Aufbau der aus einer unteren und oberen Kammer 25, 26 gebildeten Beschichtungskammer 28 der Bandbeschichtungsanlage bzw. der Wickeleinrichtung 29.

Auf die Folienbahn 40 wird zur besseren Kondensation von Zn auf der Folienbahn 40 zuerst Cu oder Ag aufgedampft, dann Zink und anschließend Aluminium. Gleichzeitig wird gezielt dosiert Sauerstoff zugegeben. Die Dosierung des Sauerstoffs kann über eine Steuer- oder auch Regeleinrichtung erfolgen, die über einen Geber die Aufdampfmenge an den Verdampfungsquellen 19, 20 erfaßt und die ermittelte Regelgröße an eine Auswerteeinheit weiterleitet.

Der Vorteil der in der Beschichtungskammer 28 hergestellten Kondensator-Folien 40 besteht darin, daß sie u. a. einen sogenannten Selbstheilungseffekt aufweisen. Schließlich ist in manchen Anwendungsfällen eine Unzerstörbarkeit des Kondensators sehr wichtig, d. h. an Schadstellen bilden sich Oxydationsschichten, durch die der Kurzschluß von selbst beseitigt wird. Bei einem auf-

tretenden Kurzschluß (d. h. Energiezufuhr) verdampft an dieser Stelle die Metallschicht, und die Isolation des Kondensators wird wiederhergestellt.

Über ein Gaseinlaßsystem 14 wird in den Dampfraum 17 der Al-Verdampfungsquelle 19 Sauerstoff eingelassen. Hierdurch entsteht in vorteilhafter Weise ein Gemisch aus Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Oxydationsgrad des Al durch Zugabe von Sauerstoff liegt zwischen 1 und 25%. Durch den Einbau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die Al-Zn-Mischschicht wird die Korrosionsbeständigkeit der Schicht gegenüber Wasserdampf wesentlich verbessert.

Die Dicke der elektrisch leitenden Schicht liegt zwischen 1 und 2 nm. Bei Aluminium entspricht das einer Schichtdicke von etwa 30 bis 50 nm.

Der Al-Anteil kann zwischen 0,5 und 20% der Gesamtschicht ausmachen. Durch die Regelung der Al- und/oder Zn-Abdampfrate, die dann als Funktion der Gesamtschicht eingestellt wird, kann die Schichtzusammensetzung konstant gehalten werden.

Anschließend Korrosionstests der Al-Zn-Mischschicht haben sehr gute Ergebnisse erzielt. Zur Kontrolle der Korrosionsbeständigkeit wurden Proben in einem Klimaschrank unter einer Temperatur von 40°C, einer relativen Feuchte von 92% bei einer Zeitdauer von acht bis sechzehn Stunden eingegeben. Die Proben waren auf einem Rahmen aufgespannt, so daß beim Einschleusen der Proben in dem Klimaschrank kein Wasser auf der Folienoberfläche kondensieren konnte. Der Aufheizvorgang erfolgte bei einer Temperatur von 30°C ohne zusätzliche Befeuchtung. Anschließend wurden die beschriebenen Prozeßparameter eingestellt. Die Einfahrzeit betrug ca. dreißig Minuten. Durch das gleichzeitige Hochfahren bzw. Einstellen der Testkammer und der Proben auf die erforderlichen Prozeßparameter konnte Kondensation beim Einschleusvorgang der Proben in die Kammer vermieden werden. Nach Abschluß des Korrosionstests wurde die Korrosionsbeständigkeit überprüft und festgestellt, daß keine Korrosion an der Metallschicht aufgetreten war.

Die Messung des Flächenwiderstands der Probe vor und nach der Lagerung im Klimaschrank erfolgte über eine Vierpunktmessung. Die Untersuchung der Probe durch Augenscheinnahe ergab keine sichtbaren Löcher bzw. Öffnungen (Pinholes). Die Verbesserung des Korrosionswiderstands führt dadurch zu einer wesentlichen Verbesserung des Flächenwiderstands.

Die Testergebnisse zeigen also eindeutig, daß durch entsprechend dosierte bzw. geregelte Sauerstoffzufuhr im Dampfraum des Al- und/oder Zn-Verdampfers eine wesentliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften der Folie und günstige Beeinflussung des Flächenwiderstands auf sehr kostengünstige Weise erreicht wurde. Durch das erfindungsgemäße Verfahren liegt die Oxydationsrate zwischen 5 und 50%.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Bandbeschichtungsanlage
- 2 Seitenteil
- 4 Seitenteil
- 7 Umlenk-, Streck- und Spannrolle
- 8 Umlenk-, Streck- und Spannrolle
- 9 Umlenk-, Streck- und Spannrolle
- 14 Einlaßsystem für Sauerstoff
- 17 Dampfraum
- 18 Beschichtungswalze
- 19 Verdampfungsquelle Al; Al-Verdampfer
- 20 Verdampfungsquelle Zn; Zn-Verdampfer

- 21, 21' Verdampfer
- 22 Trennwand
- 25 untere Kammerhälfte
- 26 obere Kammerhälfte
- 28 Beschichtungskammer
- 29 Wickeleinrichtung, Wickelsystem
- 35 Aufwickelrolle bzw. Substratrolle
- 37 Abwickelrolle bzw. Substratrolle
- 39 Pfeil
- 40 Folienbahn

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Al-Zn-Schicht aufweisenden Folienbahn (40) mit einem druckdicht verschließbaren Gehäuse, in dem ein Wickelsystem (29) zur Aufnahme und Weiterbewegung der Folienbahn (40) insbesondere für Kondensatoren vorgesehen ist, sowie einer im Gehäuse vorgesehenen ersten und zweiten Verdampfungsquelle (19, 20) für das zu verdampfende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Folienbahn (40) Aluminium und Zink aufgedampft und gleichzeitig gezielt dosiert Sauerstoff zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Al bei der Herstellung von der Al-Zn-Mischschicht bzw. beim Aufdampfprozeß zwischen 0,5 und 20 Gew.-% groß ist und der Oxydationsgrad des eingelassenen Sauerstoffs zwischen 1 und 25% groß ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungswalze (18) im Uhrzeiger- oder entgegengesetzt zum Uhrzeigerdreh Sinn derart angetrieben wird, daß entweder zuerst Al oder Zn und dann die zweite Schicht Zn oder Al auf die Folienbahn (40) aufgedampft wird, wobei Sauerstoff während des Aufdampfprozesses von Zn und/oder von Al zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufdampfmenge (nm/s) von Zn größer ist als die Aufdampfmenge (nm/s) von Al.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der elektrisch leitenden Schicht der Folie (40), der beim Beschichtungsvorgang Sauerstoff zugegeben wurde, zwischen 30 nm und 50 nm groß ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufdampfvorgang die Bandgeschwindigkeit der Folie (40) zwischen 1 und 10 m/sec eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die bedampfte Folienbahn (40) nur teilweise beschichtet ist bzw. unbedampfte Streifen aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die unbedampften Teile der Folienbahn mittels einer Band- oder Ölmarkierung erzeugt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Folienbahn (40) aufzudampfende Schicht oder Schichten in Streifen auf die Folienbahn (40) aufgedampft werden, wobei die Streifen in der Mitte eine größere Dicke aufweisen als an

den Rändern der aufgedampften Streifen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die dickeren Streifen mittels eines Düsensystems des Zn-Verdampfers (20) aufgebracht werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste auf der Folie (40) aufgedampfte Schicht aus einer Zn-Schicht und die zweite Schicht aus einer Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht besteht, wobei zur Vorkeimung des Substrats bzw. der Folie (40) Ag oder Cu auf der Oberfläche des Substrats aufgedampft wird.

12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der ersten Verdampfungsquelle (19) ein Einlaßsystem (14) für Sauerstoff vorgesehen ist, das über ein Stellglied in Abhängigkeit zur Verdampfungsquelle (19) steuerbar ist, und daß die erste Verdampfungsquelle (19) sowie das Einlaßsystem (14) durch eine Trennwand (22) von der zweiten Verdampfungsquelle (20) abgeschirmt ist.

13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Al-Verdampfer (19) und dem Zn-Verdampfer (20) eine Trennwand (22) vorgesehen ist.

14. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, daß die erste Verdampfungsquelle (19) für Al zwischen dem Einlaßsystem (14) für Sauerstoff und der Trennwand (22) vorgesehen ist.

15. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Einlaßsystem (14) für Sauerstoff im Bereich der ersten und/oder der zweiten Verdampfungsquelle (19, 20) für Al und/oder Zn vorgesehen ist.

16. Folienbahn gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der Folie (40) aufgedampfte Mischschicht aus einer Zn-Schicht und einer zweiten Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht besteht, wobei der Al-Anteil zwischen 0,5 und 20 Gew.-% liegt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

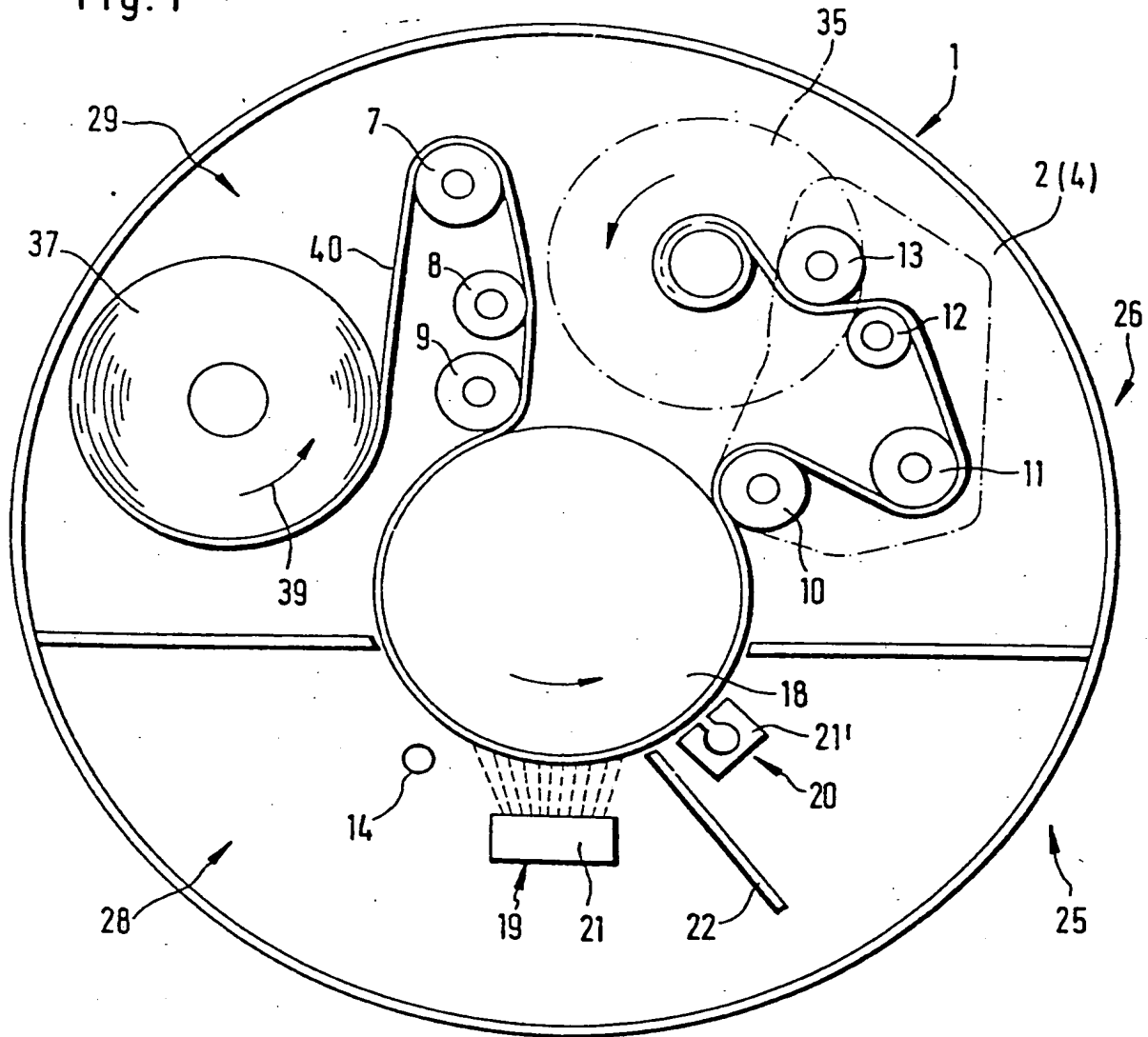


Fig. 2

